# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平8-82778

(43)公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup> G 0 2 F 1/13	識別記号 5 0 0	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
C 0 9 K 19/20 19/30 19/32		9279 – 4H		
19/34		審査請求	未請求 請求	項の数12 FD (全 80 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願平6-243320		(71)出願人	- 000186913 昭和シェル石油株式会社
(22)出願日	平成6年(1994)9	月12日	(72)発明者	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
			(70) <del>70</del> FIII +t	東京都千代田区額が関3丁目2番5号 昭和シェル石油株式会社内
			(72)発明者	<ul><li>橋本 茂治</li><li>東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭</li><li>和シェル石油株式会社内</li></ul>
			. (72)発明者	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭
			(74)代理人	和シェル石油株式会社内 弁理士 友松 英爾 (外1名) 最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 反強誘電性液晶組成物

### (57)【要約】

【目的】 ディスプレイに充分使用できる広い作動温度 範囲と高速応答性に優れた新規な反強誘電性液晶組成物 の提供。

【構成】 少なくとも2種の反強誘電性液晶化合物 (a)を含有するか、少なくとも1種の反強誘電性液晶化合物 (b)とを含有するか、あるいはこれらにさらに液晶特性改善剤 (c)を添加した反強誘電性液晶組成物。

#### 【特許請求の範囲】

【化2】

【請求項1】 少なくとも2種の反強誘電性液晶化合物 (a) を含有することを特徴とする反強誘電性液晶組成

【請求項2】 少なくとも1種の反強誘電性液晶化合物 (a) と少なくとも1種の強誘電性液晶化合物(b)と

【請求項3】 さらに液晶特性改善剤(c)を添加した 請求項1または2記載の反強誘電性液晶組成物。

【請求項4】 前記反強誘電性液晶化合物(a)が一般 10 式[]]

··· (I)

【化1】A-骨格構造-D

(式中、Aは、R-, RO-, RCOO-, ROCO-およびRCO-, R3-O-R4-およびR5-CH=C H-R<sup>6</sup>-よりなる群から選らばれた基であり、Rは炭 素数2~20のアルキル基である。たゞし、R-のとき は、アルキル 基中の1部の水素がハロゲン置換されて いてもよく、R3は炭素数1~8の直鎖アルキル基、R4 は炭素数1~10の直鎖アルキレン基、R5は水素また は炭素数1~5の直鎖または分岐アルキル基、R<sup>6</sup>は炭 20 素数2~14の直鎖または分岐アルキル基であり、

を含有することを特徴とする反強誘電性液晶組成物。

Dは、

2

および

30

よりなる群から選らばれた基であり、Eは、-CF3, -C2F5、-C3F7、CC1F2、CHsおよびC2H5よ りなる群から選らばれた基であり、\*は不斉炭素、Gは **炭素数2~20の直鎖または分岐アルキル基であり、た** ゞし分岐部分はメチル基であり、直鎖アルキルの一部に 炭素・炭素二重結合が1つ含まれていてもよく、

(化31

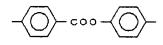
$$Ph$$
は  $\longrightarrow$  低級アルキル ,  $H$  および  $\longrightarrow$  低級アルキル ,

よりなる群から選らばれた基であり、

骨格構造は、下記の式群

【化4】

.3

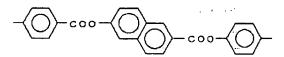


$$- \hspace{-0.1cm} \bigcirc \hspace{-0.1cm} -\hspace{-0.1cm} \circ \hspace{-0.1cm} \circ \hspace{-0.1cm} -\hspace{-0.1cm} \bigcirc \hspace{-0.1cm} -\hspace{-0.1cm} -\hspace{-$$

【化5】

20

-**E** 

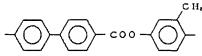


【化6】

[化7]

10

违



【化8】

\*

9

[化9]

$$\infty$$

LILL T

$$-\langle \bigcup_{N}^{N} - \langle \bigcup \rangle - \circ \circ \circ - \langle \bigcup \rangle$$

$$- \bigcirc_{N}^{N} - \bigcirc \circ \circ H^{4} - \bigcirc -$$

【化11】

12 CH = CHCOO - C

【化12】

(0)

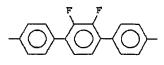
14

10

20

30 (化14)





【化15】

4

...

$$- \hspace{-0.1cm} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \hspace{-0.1cm} \begin{array}{c} \\$$

$$- \bigvee_{N} - \cos - \bigcirc -$$

【化16】

18

10

20

$$- \underbrace{ \bigvee_{N}^{F} }_{F} \underbrace{ \bigcirc }_{F}$$

【化17】

Φ.

30

(Rは前記と同一、\*は不斉炭素を示す)である請求項 4記載の反強誘電性液晶組成物。

【請求項6】 前記反強誘電性液晶化合物におけるDが、

【化19】

\*よりなる群から選ばれたものである)より選択されたも のである請求項1、2または3記載の反強誘電性液晶組

20

【請求項5】 前記反強誘電性液晶化合物におけるDが、

【化18】

成物。

10

(Rは前記と同一、\*は不斉炭素を示す)である請求項 4記載の反強誘電性液晶組成物。

CH,

- COOCHR

【請求項7】 前記反強誘電性液晶化合物が下記一般式 の (式中、 $R^1$ と $R^2$ は、炭素数  $4 \sim 20$ のアルキル基より なる群から独立して選ばれたアルキル基であり、Zは、  $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $CH_3$ および $C_2H_6$ よりなる群から選ば れた基である。)

【化20】

$$R^{1}O$$
  $\longrightarrow$   $N$   $\longrightarrow$   $COOCHR^{a}$  ..... (3)

$$R^{1} \circ - \bigcirc \bigvee_{N} \bigvee_{N} C \circ \circ - \bigcirc \bigvee_{*} F \qquad Z \\ | \\ | \\ | \\ | \\ |$$
 ..... (4)

【化21】

-

$$R^{2} \circ - \langle \bigcup_{N}^{N} \rangle - \langle \bigcup_{r}^{N} \rangle - \langle \bigcup_{r}^{F} \rangle - \langle \bigcup_{r}^{Z} \rangle - \langle \bigcup_{r}^{N} \rangle - \langle$$

$$R^{2}O \longrightarrow N \longrightarrow COO \longrightarrow COOCHR^{2} \longrightarrow ..... (7)$$

$$R^{1}O \longrightarrow COO \longrightarrow COOCHR^{2} \longrightarrow (8)$$

$$R^{2}O \longrightarrow R^{2} \longrightarrow R^{$$

$$R^{1}COO \longrightarrow COOCHR^{2} \qquad ... \qquad (12)$$

【化22】

$$R^{1}COO \longrightarrow COO \longrightarrow COOCHR^{2} \cdots (14)$$

$$R^{3}O \longrightarrow COO \longrightarrow COOCHR^{2} \qquad ... (16)$$

$$\begin{array}{c|c}
 & Z \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\$$

【化23】

$$R^{2}$$
  $COOCHR^{2}$  ... (24)

【化24】

$$CH_{z} = CH - (CH_{z})_{m} - O \longrightarrow COOCHR^{2}$$

$$(m = 4 \sim 1.2) \qquad \cdots (2.8)$$

$$R^{1}O$$
  $\longrightarrow$   $COOCHR^{2}$  ..... (29)

$$R^{3}O \longrightarrow COO \longrightarrow F Z$$

$$\downarrow COOCHR^{2} \qquad ..... (30)$$

$$R^1O - OOC - OOCHR^2$$

$$* (31)$$

$$R^{1}O \xrightarrow{F} COO \xrightarrow{F} COOCHR^{2} \dots (32)$$

$$R^1 \longrightarrow COO \longrightarrow COOCHR^2 \longrightarrow ..... (33)$$

【化25】

$$\mathbb{R}^{1} \longrightarrow \mathbb{C} \circ \circ \longrightarrow \mathbb{R}^{2} \qquad \dots \qquad (36)$$

$$R^1O$$
 $COOCHR^2$ 
 $(39)$ 

【化26】

$$R^{1}O \longrightarrow CH = CH - COO \longrightarrow COOCHR^{2}$$

..... (42)

$$R^{1}O$$
 —  $CH = CH - COO$  —  $CF_{3}$  |  $COOCHR^{2}$  \*

$$R^{1}$$
  $CH = CH - COO - COOCHR^{2}$ 

..... (45)

$$R^{1} - CH = CH - COO - CHR^{2}$$

..... (46)

【化27】

$$R^{1}$$
  $CH = CH - COO$   $CF,$   $COCHR^{2}$   $COCHR^{3}$   $CH$ 

$$R^{1}O \longrightarrow CH_{z} - CH_{z} \longrightarrow COO \longrightarrow COOCHR^{2}$$
..... (52)

【化28】

$$37$$

$$CF_{3}$$

$$CF_{3}$$

$$CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - COCHR^{2}$$

$$*$$
...... (5 3)

$$\begin{array}{c}
CF_{3} \\
 \downarrow \\
 COOCHR^{2}
\end{array}$$
..... (54)

$$R^{1}O \longrightarrow COO \longrightarrow COOCHR^{2}$$

..... (55)

$$R^{1}O \longrightarrow COO \longrightarrow COOCHR^{2} \longrightarrow (57)$$

 $R^{1} \longrightarrow COO \longrightarrow COOCHR^{2} \qquad ..... (58)$ 

【化29】

$$R^{1} - C - N \longrightarrow COO \longrightarrow COOCHR^{2}$$

$$\cdots (62)$$

$$R_1O \longrightarrow COOCHR, \cdots (6.2)$$

【化30】

$$\begin{array}{c} 41 & & 42 \\ \text{C}_{2} \text{F}_{5} \\ | & \\ \text{R}^{1} \text{O} & \\ & * & \\ \end{array} \qquad \qquad \cdots \qquad (67)$$

$$R^{1} \circ \longrightarrow CS \longrightarrow COCHR^{2} \qquad \cdots \qquad (70)$$

$$(n = 1 \sim 4)$$

$$R^{1}O \xrightarrow{(F)_{n}} CS \xrightarrow{(F)_{n}} CF_{s}$$

$$\downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad$$

$$CH_{3}$$
 $CH_{3}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{3}$ 
 $CH_{4}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{3}$ 
 $CH_{4}$ 
 $CH_{5}$ 
 $C$ 

$$\begin{pmatrix}
 n = 1 \sim 6 \\
 m = 1 \sim 6
\end{pmatrix}$$
- COO - COOCHR<sup>2</sup> ...... (72)

【化31】

CH, 
$$CH_{2} = CH_{2} = CH_{2}$$

$$CH_{3} - (CH_{3})_{m} - CH - (CH_{3})_{n} - O$$

$$CF_{3}$$

$$CF_{4}$$

$$CF_{4}$$

$$CF_{4}$$

$$CF_{4}$$

$$CF_{4}$$

$$CF_{5}$$

$$CF_{4}$$

$$CF_{5}$$

$$CF_{5}$$

$$CF_{5}$$

$$CF_{5}$$

$$CF_{7}$$

【化32】

$$R^{1}O \xrightarrow{F} COO \xrightarrow{F} COOCHR^{2} \cdots (80)$$

[化33]

..

...

$$R^{1}$$
 COOCHR<sup>2</sup> ..... (84)

[化34]

$$R^{1}$$
  $H$   $Coo$   $Coo$ 

(式中、hはH, FまたはC1、CfはCH, またはCF, である。以下同様。)

【化35】

51

$$R^{1}OCO$$

H

 $Coo$ 
 $Coo$ 

$$R^{1}O$$
 $C f$ 
 $C f$ 

【化36】

[化37]

R<sup>1</sup>O — COOCHR<sup>2</sup> ..... (104)

$$R^{1}COO \longrightarrow COO \longrightarrow H \longrightarrow COOCHR^{2} \longrightarrow (105)$$

【化38】

$$C_2H_5O-(CH_2)_5O$$
 $C_2H_5O-(CH_2)_5O$ 
 $C_2H_5O-(CH_2)_5O$ 
 $C_2H_5O-(CH_2)_5O$ 
 $C_2H_5O-(CH_2)_5O$ 
 $C_2H_5O-(CH_2)_5O$ 
 $C_2H_5O-(CH_2)_5O$ 
 $C_2H_5O-(CH_2)_5O$ 
 $C_2H_5O-(CH_2)_5O$ 

$$CH = CH - (CH_z) , O - CF,$$

$$CF,$$

$$CF,$$

$$COCHC_sH_{1s}$$

$$*$$

$$*$$

$$...... (110)$$

【化39】

CF3

COOCHC.H.,

58

..... (113)

$$CH_{2} = CH - (CH_{2}) \cdot O - \bigcirc$$

..... (114)

$$CH^{s} = CH - (CH^{s}) \cdot O - \bigcirc$$

..... (115)

..... (116)

【化40】

..... (118)

CH,
$$CH_{3} - (CH_{2}) = CH - (CH_{2}) = 0$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$COOCHC_{6}H_{13}$$

$$\cdots \cdots (120)$$

【化41】

. -

..... (123)

$$C_{10} H_{21} O \longrightarrow COO \longrightarrow COO \longrightarrow CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH \longrightarrow CH \longrightarrow CC_{2}H_{5}$$

..... (124)

【化42】

..... (125)

【化43】

..... (130)

$$-CH_2-CH_2$$

..... (132)

$$-CH_z-CH_z$$

..... (1 3 3)

【化44】

\_\_\_

$$R^{1}$$
 Cooch  $R^{2}$  ..... (136)

$$R^{1}O$$

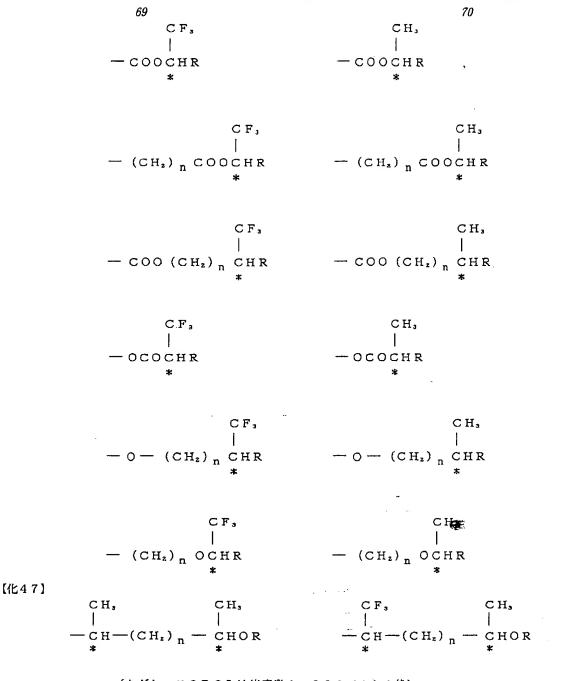
Cooch  $R^{2}$ 

..... (137)

【請求項8】 前記強誘電性液晶化合物 (b) が、一般 式 [II] (式中、Aは前記と同一であり、Qは 【化46】

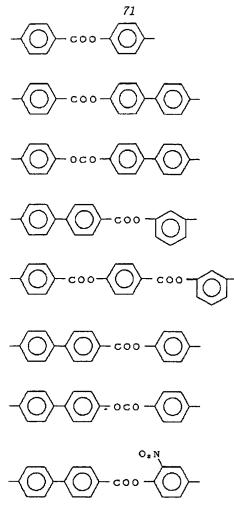
【化45】A-基本骨格-Q

..... (11)



(ただし、このRのみは炭素数1~20のアルキル基)

よりなる群から選ばれた基であり、式中、nは $1\sim4$ 、Rは前記と同一であり、基本骨格は、 ${\rm (}^48{\rm )}$ 



【化49】

よりなる群から選ばれたものである) で示される化合物 群より選ばれたものである請求項2または3記載の反強 誘電性液晶組成物。

30 【請求項9】 前記強誘電性液晶化合物が、下記式群 (下記式中、R®は炭素数2~20、R®は炭素数4~2 0のアルキル基よりなる群から独立して選ばれたアルキ ル基である) 【化50】

【化51】

【化52】

•••

..... (214)

$$n - C_{10}H_{21}O \longrightarrow COO \longrightarrow COO \longrightarrow COO \longrightarrow CF_3$$

$$\begin{array}{c} CF_3 \\ | \\ -CH - (CH_2)_5 - Si (CH_3)_3 \\ * & \cdots (215) \end{array}$$

【化53】

79

$$n - C_m H_{2m+1} O \longrightarrow COO \longrightarrow COO$$

【化54】

【化55]

..... (224)

..... (225)

$$(R) - (Z) - n - C_{g}H_{17}O \longrightarrow COO \longrightarrow COO$$

..... (226)

..... (227)

【化56】

..... (228)

86

$$R^{1}$$
 $COO$ 
 $CHF_{2}$ 
 $H$ 
 $C_{0}H$ 
 $C_{0}H$ 

$$R^{1}O$$
 $COO$ 
 $CH_{2}F$ 
 $COO$ 
 $CH_{2}CH_{1}$ 
 $COO$ 
 $CH_{2}CH_{1}$ 
 $COO$ 
 $CH_{2}CH_{1}$ 
 $COO$ 
 $CH_{2}CH_{2}CH_{1}$ 

【化57】

40

【化58】

$$C_{*}H_{1}, O \longrightarrow COO \longrightarrow (CH_{2})_{3} - CF_{3} - CF_{3} - CF_{4}C_{5}H_{1}, \dots (240)$$

$$C_{\bullet}H_{1}, O \longrightarrow COO \longrightarrow (CH_{2}), -$$

$$-COO - CHC_{\bullet}H_{1}, \dots (242)$$

【化59】

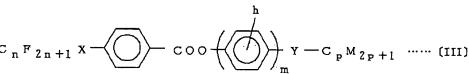
$$C_{10}H_{21}$$
  $\longrightarrow$   $H$   $\longrightarrow$   $COO$   $\longrightarrow$   $CF_3$   $\downarrow$   $\longrightarrow$   $COO$   $\longrightarrow$   $CH$   $C_6H_{13}$   $\longrightarrow$   $\cdots$   $(244)$ 

..... (245)

$$C_{\mathfrak{g}}H_{\mathfrak{g}}$$
,  $C_{\mathfrak{g}}H_{\mathfrak{g}}$ ,  $C_{\mathfrak{g}}H_{\mathfrak{g}}$ ,  $C_{\mathfrak{g}}H_{\mathfrak{g}}$ ,  $C_{\mathfrak{g}}H_{\mathfrak{g}}$ 

..... (246)

【請求項10】 前記液晶特性改善剤(C)が下記一般 \*【化60】 式 (III)



〔式中、 $n=1\sim3$ 、X, Y=-、O、COOまたはO CO、h=H、F、MはHであるが分岐部分はFである ことができ、 $p=2\sim12$  (分岐鎖も含む)、m=1又※

※は2〕で示される化合物、下記一般式 [IV] 【化61】

$$C_n H_{2n+1} X \longrightarrow N \longrightarrow Y - C_m H_{2m+1} \cdots (IV)$$

〔式中、 $n=4\sim14$ 、X, Y=-、O、COOまたは  $\star$  (V) OCO、m=4~14〕で示される化合物、下記一般式★ 【化62】

$$C_n H_{2n+1} X \longrightarrow Y - C_m H_{2m} - C_p F_{2p+1} \cdots (V)$$

〔式中、 $n=4\sim14$ 、X, Y=-、O、COOまたは OCO、m=0~13、p=1~14] で示される化合 物および下記一般式(VI)

【化63】R'0COOR'1 .....(VI)

る炭素数1~20のアルキル基よりなる群から独立して 選ばれた基である) よりなる群から選ばれた非カイラル 化合物である請求項3記載の反強誘電性液晶組成物。

【請求項11】 前記液晶特性改善剤が下記一般式 (VI (式中、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>はハロゲン置換基を有することもあ 50 []

94

【化64】

$$C_{m}F_{2m+1}C_{n}H_{2n+1}X \xrightarrow{r} Coo \xrightarrow{r} Coo CHC_{p}H_{2p+1}$$
...... (VII)

(式中、m=1~14、n=0~13、X=-、O、C\*I)OOまたはOCO、r=1又は2、p=2~12、Zは【化65】前記に同じ)で示される化合物および下記一般式(VII\*

$$C_n H_{2n+1} X \xrightarrow{r} Y \xrightarrow{r} OCOCHOC_m F_{2m+1} \cdots (VIII)$$

(式中、m,  $n=1\sim14$ 、X, Y=-、O、COOZ はOCO、r=1 又は2、Zは前記に同じ)で示される 化合物よりなる群から選ばれた光学活性化合物である請

求項3記載の反強誘電性液晶組成物。

【請求項12】 前記液晶特性改善剤が下記式 【化66】

96

【化67】

$$CH_{2} = CH - CH_{2} - O$$

$$CF_{3}$$

$$CH - C_{n}H_{2n+1}$$

$$(n = 3 \sim 6) \qquad \cdots (255)$$

【化68】

97
$$CH_{3} = CH - C_{3}H_{4} - O \longrightarrow COO \longrightarrow$$

で示される化合物よりなる群から選ばれたものである請 求項10記載の反強誘電性液晶組成物。

### 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、反強誘電性液晶組成物 に関する。

### [0002]

【従来技術】液晶表示素子は、1) 低電圧作動性、2) 低消費電力性、3) 薄形表示、4) 受光型などの優れた 特徴を有するため、現在まで、TN方式、STN方式、 ゲストーホスト (Gest-Host) 方式などが開発 30 され実用化されている。しかし、現在広く利用されてい るネマチック液晶を用いたものは、応答速度が数ms e c~数十msecと遅い欠点があり、応用上種々の制約 を受けている。これらの問題を解決するため、STN方 式や薄層トランジスタ方式などを用いたアクティブマト リックス方式などが開発されたが、STN型表示素子 は、表示コントラストや視野角などの表示品位は優れた ものとなったが、セルギャップやチルト角の制御に高い 精度を必要とすることや応答がやや遅いことなどが問題 となっている。薄膜トランジスタ方式は構造が複雑で製 造時の歩留りが低く、結果的に高価につく。このため、 応答性のすぐれた新しい液晶表示方式の開発が要望され ており、光学応答時間がμ s e c オーダーと極めて短か い超高速デバイスが可能になる強誘電性液晶の開発が試 みられていた。強誘電性液晶は、1975年、Meyo r等によりDOBAMBC(pーデシルオキシベンジリ デンーp-アミノー2-メチルプチルシンナメート) が 初めて合成された (Le Journal de Ph ysique, 36巻1975, L-69)。さらに、

BAMBCのサプマイクロ秒の高速応答、メモリー特性 20 など表示デバイス上の特性が報告されて以来、強誘電性 液晶が大きな注目を集めるようになった〔N. A. C1 ark, etal., Appl. Phys. Lett. 36.899(1980)]。しかし、彼らの方式に は、実用化に向けて多くの技術的課題があり、特に室温 でディスプレーに要求される実用特性を満足する強誘電 性液晶はほとんど無く、表示ディスプレーに不可欠な液 晶分子の配列制御に有効かつ実用的な方法も確立されて いなかった。この報告以来、液晶材料/デバイス両面か らの様々な試みがなされ、ツイスト二状態間のスイッチ ングを利用した表示デバイスが試作され、それを用いた 高速電気光学装置も例えば特開昭56-107216号 などで提案されているが、高いコントラストや適正なし きい値特性は得られていない。このような視点から他の スイッチング方式についても探索され、過渡的な散乱方 式が提案された。その後、1988年に本発明者らによ る三安定状態を有する液晶の三状態スイッチング方式が 報告された〔A. D. L. Chandani, T. Ha giwara, Y. Suzuki etal., Jap an. J. of Appl. Phys., 27, (5), L729-L732(1988)]。前記「三安定状態 を有する」とは、第一の電極基板と所定の間隙を隔てて 配置されている第二の電極基板との間に反強誘電性液晶 が挟まれてなる液晶電気光学装置において、前記第一及 び第二の電極基板に電界形成用の電圧が印加されるよう 構成されており、図1Aで示される三角波として電圧を 印加したとき、前記反強誘電性液晶が、無電界時に分子 配向が第一の安定状態 (図3 (a)) になり、液晶電気 光学装置の透過率が第一の安定状態(図10の②)を示 1980年、ClarkとLagawallによりDO 50 し、かつ、電界印加時に一方の電界方向に対し分子配向

が前記第一の安定状態とは異なる第二の安定状態〔図3 (b)〕になり液晶電気光学装置の透過率が第2の安定 状態(図1Dの①)を示し、さらに他方の電界方向に対 し前記第一及び第二の安定状態とは異なる第三の分子配 向安定状態〔図3(c)〕になり液晶電気光学装置の透 過率が第三の安定状態(図1Dの③)を示すことを意味 する。なお、この三安定状態を利用する液晶電気光学装 置については、本出願人は特願昭63-70212号と して出願し、特開平2-153322号として公開され ている。 三安定状態を示す反強誘電性液晶の特徴をさ らに詳しく説明する。クラーク/ラガウェル(Clar k-Lagawall) により提案された表面安定化強 誘電性液晶素子では、S\*C相において強誘電性液晶分 子が図2(a)および(b)のように一方向に均一配向 した2つの安定状態を持ち、印加電界の方向により、ど ちらか一方の状態に安定化され、電界を切ってもその状 態が保持される。しかしながら実際には、強誘電性液晶 分子の配向状態は、液晶分子のダイレクターが捩れたツ イスト二状態を示したり、層がくの字に折れ曲ったシエ プロン構造を示す。シエプロン層構造では、スイッチン 20 グ角が小さくなり低コントラストの原因になるなど、実 用化へ向けて大きな障害になっている。一方、"反"強 誘電性液晶は三安定状態を示すSmC\*A相では、上記 液晶電気光学装置において、無電界時には、図3(a) に示すごとく隣り合う層毎に分子は逆方向に傾き反平行 に配列し、液晶分子の双極子はお互に打ち消し合ってい る。したがって、液晶層全体として自発分極は打ち消さ れている。この分子配列を示す液晶相は、図1Dの②に 対応している。さらに、(+) 又は (-) のしきい値よ り充分大きい電圧を印加すると、図3(b)および (c) に示すごとく液晶分子が同一方向に傾き、平行に 配列する。この状態では、分子の双極子も同一方向に揃 うため自発分極が発生し、強誘電相となる。 "反" 強誘 電性液晶のSmC\*A相においては、無電界時の"反" 強誘電相と印加電界の極性による2つの強誘電相が安定 になり、"反"強誘電相と2つの強誘電相間を直流的し きい値をもって三安定状態間をマイクロセカンドオーダ ーの高速スイッチングを行うものである。すなわち、印 加電界の極性と大きさにより液晶の分子配列が変化し て、液晶の光学軸を三状態に変化させることができ、こ 40 のような液晶の三状態を一対の偏光板にはさみ込むこと により電気光学的表示装置として用いることができる。 交流三角波の印加電圧に対して光透過率をプロットする と図4のようなダブル・ヒステリシスを示す。このダブ ル・ヒステリシスに、図4の(A)に示すようにパイア ス電圧を印加して、さらにパルス電圧を重畳することに よりメモリー効果を実現できる特徴を有する。そして、 "反"強誘電性液晶では、プラス側とマイナス側の両方 のヒステリシスを交互に使い画像表示を行なうことがで

きるため、自発分極に基づく内部電界の蓄積による画像 50

100

の残像現象を防止することができる。さらに、電界印加 により強誘電相は層がストレッチされ、ブックシエルフ 構造となる。一方、第一安定状態の"反"強誘電相では 類似プックシエルフ構造となる。この電界印加による層 構造スイッチングが液晶層に動的シエアーを与えるため 駆動中に配向欠陥が改善され、良好な分子配向が実現で きる。以上のように、"反"強誘電性液晶は、1)高速 応答が可能で、2) 高いコントラストと広い視野角およ び3) 良好な配向特性とメモリー効果が実現できる、非 常に有用な液晶化合物と言える。 "反" 強誘電性液晶の 三安定状態を示す液晶相については、1) A. D. L. Chandani etal., Japan J. Ap pl. Phys., 28, L-1265 (1989) お よび2) H. Orihara etal., Japan J. Appl. Phys., 29, L-333 (19 90) に報告されており、"反"強誘電的性質にちなみ S\*C A相 (Antiferroelectric S mectic C\*相)と命名しているが本発明者ら は、この液晶相が三安定状態間のスイッチングを行なう ためS\*(3)相(本明細書ではSmC\*A相と表示)と定 義した。三安定状態を示す"反"強誘電相SmC\*Aを 相系列に有する液晶化合物は、本発明者の出願した特開 平1-316367号、特開平1-316372号、特 開平1-316339号、特開平2-28128号及び 市橋等の特開平1-213390号公報があり、また三 安定状態を利用した液晶電気光学装置としては本出願人 は特開平2-40625号、特開平2-153322 号、特開平2-173724号において新しい提案を行 っている。前述した表示装置に用いられる反強誘電性液 晶に要求される材料特性は、主として 1)動作温度範 囲、2) 応答速度、3) ヒステリシス特性、4) 表示コ ントラスト等が挙げられる。現在、開発されている反強 誘電性ディスプレイでは、TFTディスプレイの表示性 能に比較して、髙精細、髙品位と言う点で表示品位が充 分ではなく、前記の重要な駆動特性の改善方法が強く求 められている。そして、これらの性能を満たすには単一 化合物の反強誘電性液晶化合物では非常に困難であるこ とがわかってきた。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ディスプレイに充分使用できる広い作動温度範囲と高速応答性に優れた新規な反強誘電性液晶組成物を提供する点にある。

[0004]

【課題を解決するための手段】以上の問題を鋭意検討した結果、反強誘電性液晶化合物(a)同士のブレンド、反強誘電性液晶化合物(a)と強誘電性液晶化合物(b)のブレンド、さらには、これらのブレンド物にさらに非カイラル化合物や光学活性化合物よりなる液晶特性改善剤(c)を配合することにより、反強誘電性液晶

のSmC\*A相転移温度を拡張し、さらに応答速度、鍋 底率および駆動電圧等を改善することを見出し、本発明 を完成するに至った。

【0005】本発明の第一は、少なくとも2種の反強誘 電性液晶化合物(a)を含有することを特徴とする反強 誘電性液晶組成物に関する。

【0006】本発明の第二は、少なくとも1種の反強誘 電性液晶化合物 (a) と少なくとも1種の強誘電性液晶 化合物(b)とを含有することを特徴とする反強誘電性 液晶組成物に関する。

【0007】本発明の第三は、前記反強誘電性液晶組成 物にさらに液晶特性改善剤(c)を添加した反強誘電性 液晶組成物に関する。

【0008】前記反強誘電性液晶化合物 (a) 同士の混 合は、CF3系反強誘電性液晶化合物同士、CH3系反強 誘電性液晶化合物同士、CF3系反強誘電性液晶化合物 とCH3系反強誘電性液晶化合物との混合などいろいる のタイプが存在する。この混合は2種以上20種程度ま で混合して使用する。

【0009】また、1種以上の反強誘電性液晶化合物に 20

102

1種以上の強誘電性液晶化合物を混合する場合、反強誘 電性液晶化合物として、前記反強誘電性液晶化合物を用 い、これに強誘電性液晶化合物を混合して使用すること ができる。

【0010】さらには、前述の各種反強誘電性液晶組成 物に液晶特性改善剤をプレンドして使用することができ る。その配合量は通常0.1~40wt%、好ましくは 1~20wt%である。

【0011】本発明で使用する反強誘電性液晶化合物グ 10 ループおよび強誘電性液晶化合物グループの好ましい上 位概念化合物群および好ましい下位概念化合物群は請求 項で列挙したとおりである。

【0012】本発明で使用する液晶特性改善剤について は、以下に詳述する。なお、一般式 [VII] および [VII I] のZは、とくにCH3またはCF3であることが好ま UW.

【0013】前記液晶特性改善剤 (c) の一般式 (II 1〕に当る下記化合物の例を示す。 【化69】

$$C_n F_{2n+1} X \longrightarrow Coo \longleftrightarrow_m Y - C_p M_{2p+1} \cdots (III)$$

【化70】

$$CF_3O \longrightarrow COO \longrightarrow COOCHC_8H_{13}-n-(+)-R$$

$$CF_3O$$
  $COO$   $C_9H_{19}$ 

【0014】前記液晶特性改善剤(c)の一般式 [IV]

【化71】

に当る下記化合物の例を示す。

108

$$C_n H_{2n+1} X \longrightarrow N \longrightarrow Y \longrightarrow C_m H_{2m+1} \longrightarrow \cdots$$
 (IV)

(例) 
$$C_{\epsilon}H_{13}O$$
  $\longrightarrow$   $N$   $N$   $C_{\epsilon}H_{13}$ 

$$C, H_1, O \longrightarrow N \longrightarrow C, H_1,$$

$$C_8 H_{17} - C_{11} H_{23}$$

$$C_s H_{17} - \left( \bigcap_{N \to \infty} N - C_{12} H_{25} \right)$$

【化72】

$$C_{3}H_{13}$$
  $C_{10}H_{23}$ 

\*【0015】前記液晶特性改善剤(c)の一般式 [V] に当る下記化合物の例を示す。 [化73]

110

10

$$C_{11}H_{23}$$
  $C_{3}H_{13}$ 

$$C_{11}H_{23}$$
  $C_{11}H_{23}$   $\chi$ 

$$C_8 H_{11}$$
  $O C_{11} H_{23}$ 

$$C_{n}H_{2n+1}X$$
  $\longrightarrow$   $Y-C_{m}H_{2m}-C_{p}F_{2p+1}$  ..... (V)

【0016】前記液晶特性改善剤 (c) の一般式 [VI] に当る下記化合物の例を示す。

(VI)

【化74】R<sup>10</sup>COOR<sup>11</sup> (例) C7 F15 COOC10 H21

C8 F17 COOC10 H21 C9 F19 COOC10 H[21 C6 F13 COOC7 F15

50 C7 F15 COOC8 F17

【化75】

112

111

112 \* I 〕 に当る下記化合物の例を示す。

C<sub>8</sub> F<sub>17</sub> COOC<sub>11</sub> F<sub>23</sub> C<sub>12</sub> H<sub>25</sub> COOC<sub>8</sub> H<sub>17</sub>

【0017】前記液晶特性改善剤 (c) の一般式 [VI \*

$$C_{m}F_{2m+1}C_{n}H_{2n+1}X \xrightarrow{\qquad \qquad } COO \xrightarrow{\qquad \qquad } COOCHC_{p}H_{2p+1}$$
...... (VII)

[0018] 前記液晶特性改善剤(c)の一般式[VII ※[化76] I]に当る下記化合物の例を示す。 ※20

$$C_{n}H_{2n+1}X \xrightarrow{r} V \xrightarrow{r} OCOCHOC_{m}F_{2m+1} \cdots VIII)$$

【0019】以下の実施例の一部は、光学活性部がCF s 系液晶化合物とCHs 系液晶化合物の反強誘電性液晶組成物を示すものである。CFs 系液晶化合物にCHs 系液晶化合物を混合することによって、応答速度、関値電圧、鍋底率を改善する。CFs 系液晶化合物とCHs 系液晶化合物の反強誘電性液晶組成物においては、CHs 系液晶化合物を1~80 w t %、より好ましくは10~50 w t %、さらにより好ましくは20~40 w t %使用する。また、CFs 系液晶化合物とCHs 系液晶化合物の反強誘電性液晶組成物中に光学活性側のアルキル鎖長が 40 奇数である液晶化合物(例えばCs)を混合し、応答速度を改善することができる。反強誘電性液晶組成物中に光学活性側のアルキル鎖長が奇数である液晶化合物の配合量は、1~50 w t %、より好ましくは10~30 w t %である。

【0020】他の実施例では、反強誘電性液晶組成物に シクロヘキサンを含む強誘電性液晶化合物を配合して応 答速度が改善されることを示す。含シクロヘキサン化合 物の添加量は、 $1\sim70$  w t %、好ましくは $1\sim40$  w t%である。

【0021】他の実施例は、光学活性基部がCF。系液晶化合物とCH。系液晶化合物を混合することによって、応答速度、閾値電圧、鍋底率を改善した反強誘電性液晶組成物に、光学活性でない非カイラル化合物を混合することにより、応答速度と閾値電圧、または、鍋底率が一層改善することを示す。非カイラル化合物の配合量は、0.1~40wt%、より好ましくは1~20wt%である。

【0022】また、同様に他の実施例では、光学活性部がCF3系液晶化合物とCH3系液晶化合物を混合することによって、応答速度、関値電圧、鍋底率を改善した反強誘電性液晶組成物に、アルキル鎖がパーフルオロ基である光学活性化合物を混合し、メモリーマージンを改善することを示す。この光学活性化合物の配合量は、1~40wt%、より好ましくは5~20wt%である。

【0023】実施例1 (CF3系反強誘電性液晶化合物 同士の混合)

【化77】

測定により得られたデータである。) および

114 COOCHC, H13-n wt%

【表1】

103.7℃ 109.9℃  $Cry \longrightarrow SmC*A \longrightarrow SmA \longrightarrow Iso$ (表1は、上記化合物の転移温度であり、これはDSC \* 【化78】

\* 10

【表2】

59.8℃ 117.6 ℃ 118.4℃ 126.2℃  $Cry \longrightarrow SmC*A \longrightarrow SmC* \longrightarrow SmA \longrightarrow Iso$ 

(上記化合物の転移温度)両者を混合して反強誘電性液 ※である。 晶組成物を得た。この組成物の転移温度は下記のとおり※ 【表3】

$$50.1\%$$
  $111.6\%$   $118.7\%$  Cry  $\longrightarrow$  SmC\*A  $\longrightarrow$  SmA  $\longrightarrow$  Iso

表1、表2、表3の三つを対比すると、それぞれの単独 ★【0024】実施例2(CF3系反強誘電性液晶化合物 の場合に較べて転移温度が低下していることがわかる。 ★ とCH3系反強誘電性液晶化合物との混合)

実施例1の反強誘電性液晶組成物

【化79】

【表4】

得られた反強誘電性液晶組成物の転移温度は下記のとお 【表 5】 りである。

実施例1の反強誘電性液晶組成物

50wt%

【化80】

【表6】

前記CF3系反強誘電性液晶化合物とCH3系反強誘電性 液晶化合物とからなる反強誘電性液晶組成物のデータを 表10に示す。

【0029】実施例7 【化84】 20.0

前記 CF<sub>3</sub> 系反強誘電性液晶化合物と CH<sub>3</sub> 系反強誘電性 \* 【0030】比較例 1 液晶化合物とからなる反強誘電性液晶組成物のデータを 10 【化85】 表 10に示す。 \*

前記CF: 系反強誘電性液晶化合物からなる反強誘電性 ※【表10】 液晶組成物のデータを表10に示す。 ※

			応答速度 (μsec)	閾値電圧 (V)	鍋底率 (%)
比較例 1	温度	30℃ 40℃	46. 0 31. 2	30.6 26.9	13. 9 10. 0
実施例 5	温度	30℃ 40℃	47. 3 32. 3	33. 4 28. 7	16.6 8.8
実施例 6	温度	30℃ 40℃	44. 7 31. 7	24. 3 20. 9	7. 7
実施例7	温度	30℃ 40℃	48. 4 32. 9	20.8	7. 9 6. 9

図において、△(黒塗り) 印は比較例1、○印は実施例 5、□印は実施例6、△印は実施例7を示す。図5は温 度と閾値電圧の関係を示す。図6は温度と応答速度の関 係を示す。図7は温度と鍋底率(測定方法の項実施例4★ ★8参照)の関係を示す。図8は温度とメモリーマージン の関係を示す。

【0031】実施例8

【化81】

(強誘電性液晶化合物)

前記CF3系反強誘電性液晶化合物とCH3系反強誘電性 液晶化合物とからなる反強誘電性液晶組成物のデータを 表11に示す。 【0032】実施例9

【化82】

50

(強誘電性液晶化合物)

前記CF3系反強誘電性液晶化合物とCH3系反強誘電性 液晶化合物とからなる反強誘電性液晶組成物のデータを 表11に示す。

※【0034】比較例2 【化89】

Ж

前記 $CH_3$ 系反強誘電性液晶化合物を加えず、反強誘電  $\star$ ていることがわかる。 性液晶化合物のみの場合である。この組成物のデータも 【表11】 表11に示した。実施例 $8\sim10$ に較べてデータが劣っ $\star$ 

	.:		応答速度 (μsec)	関値電圧 (V)	鍋底率 (%)
比較例2	温度	30℃ 40℃	46.0 31.2	30.6 26.9	13. 9 10. 0
実施例8	温度	30℃ 40℃	43.6 30.4	25. 7 23. 0	10. 5 6. 8
実施例 9	温度	30℃ 40℃	38.4	18.7 17.0	5. 7 3. 4
実施例10	温度	30℃ 40℃	3 5. 6 2 7. 2	13. 9 12. 0	11.4

122

温度と関値電圧の関係を示す。図10は温度と応答速度 の関係を示す。図11は温度と鍋底率(測定方法の項実 施例60参照)の関係を示す。このデータから、この特 定CF<sub>3</sub>系とCH<sub>3</sub>系のブレンド系においては、CF<sub>3</sub>系 を10%程度混合して有効であり、おおむね20%以内\*

\*が好ましいことがわかる。 【0035】 実施例11

下記のCF3系反強誘電性液晶化合物よりなる反強誘電 性液晶組成物を作った。そのデータは表12に示す。

【化90]

【0036】 実施例12

実施例11の反強誘電性液晶組成物

80. 0wt%

【化91】

(反強誘電性液晶化合物)

※【0037】実施例13 よりなる反強誘電性液晶組成物のデータを表12に示 す。

実施例11の反強誘電性液晶組成物

72. 0wt%

【化92】

(強誘電性液晶化合物)

よりなる反強誘電性液晶組成物のデータを表12に示

【0038】 実施例14

す。

実施例11の反強誘電性液晶組成物

72. 0wt%

【化93】

123

$$R - (-) - n - C_{12}H_{25}$$
 $R + (-) - n - C_{12}H_{25}$ 
 $R + (-) - n - C_{12}H_{25}$ 

よりなる反強誘電性液晶組成物のデータを表12に示 \* 【0039】実施例15 す。 \*

実施例11の反強誘電性液晶組成物

80. 0wt%

【化94】

(反強誘電性被晶化合物)

よりなる反強誘電性液晶組成物のデータを表12に示 ※ 【表12】 す。 ※

			応答速度 (μsec)	関値電圧 (V)	鍋底率 (%)
実施例11	温度	30℃ 40℃		36.7 34.5	20.5 17 <sub>6</sub> 0
実施例12	温度	30℃ 40℃	59. 4 27. 1	32. 0 29. 1	9. 8
<b>実施例</b> 13	温度	30℃ 40℃	56. 9 29. 8	28.7	6. 7 6. 0
実施例14	温度	30℃ 40℃	44. 4 21. 9	29. 0 27. 9	8. 4 6. 2
実施例15	温度	30℃ 40℃	72.4 26.9	30.3	11. 1 7. 4

図12~14中、〇印は実施例11、△印は実施例1 2、□印は実施例13を示す。図12は温度と鍋底率の 関係を示す。図13は温度と応答速度の関係を示す。図

14は温度と閾値電圧の関係を示す。 【0040】実施例16 【化95】

\*【0041】実施例17

上記3つの反強誘電性液晶化合物を混合して得られた反 強誘電性液晶組成物のデータを表13に示す。

実施例16の反強誘電性液晶組成物

72.0wt%

【化96】

この組成物のデータを表13に示す。

# ※30※【表13】

			応答速度 (μsec)	関値電圧 (V)	<b>鍋底率</b> (%)
実施例16	温度	30℃ 40℃	71. 9 27. 1	36.7 34.5	20.5 17.0
実施例17	温度	30℃ 40℃	41. 2 19. 9	29. 4 27. 6	10.3 6.4

【0042】 実施例18

【化97】

$$R - (+) - n - C_{11}H_{23}O - OO - OO - COOCHC_1H_{33}O - 7.2$$

(強誘電性液晶化合物)

上記 5 種の反強誘電性液晶化合物を混合して得られた反 強誘電性液晶組成物のデータを表 1 4 に示す。 \*【0043】実施例19

O TO PARTITO

実施例15の反強誘電性液晶組成物 【化98】

R-(+)-n-C<sub>3</sub>H<sub>13</sub> - O - COO - COOCHC<sub>4</sub>H<sub>11</sub> 10.0

40

30

これにより得られた混合物よりなる反強誘電性液晶組成物のデータは表14に示す。

【表14】

-			応答速度 (μsec)
実施例18	温度	15℃ 30℃	119 27.8
実施例19	温度	15℃ 30℃	93.5 27.4

下記に示す光学活性部が異なる液晶化合物を各々下記に 示す割合にて配合して反強誘電性液晶組成物を作成し た。

90. 0wt%

【化99】

【0044】実施例20

1.30

wt%

$$R-(+)-n-C_{10}H_{21}$$
  $\longrightarrow$   $COO-COOCHC_{8}H_{13}-n$  19.4

$$R-(+)-n-C_{10}H_{21}-O-O-O-O-COCHC_{4}H_{6}-n$$
<sup>CF,</sup>
 $I$ 
 $45.4$ 

$$R-(+)-n-C_{11}H_{23}O$$
  $O$   $COO$   $COO$   $CHC_4H_9-n$  7. 2

$$R-(-)-n-C_{12}H_{25}$$
  $\longrightarrow$   $COO \longrightarrow$   $COO \subset HC_{6}H_{15}-n$  18.0

$$R-(-)-n-C_9H_{17}$$
  $\longrightarrow$   $COO \longrightarrow$   $\longrightarrow$   $COOCHC_6H_{15}-n$  10.0

この反強誘電性液晶組成物のデータを表15に示す。 \* \*【0045】実施例21

実施例20の反強誘電性液晶組成物

. 90. 0wt%

【化100】

(反強誘電性液晶化合物)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 ※【0046】実施例22 のデータを表15に示す。 ※

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化101】

(反強誘電性液晶化合物)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 のデータを表15に示す。 【0047】実施例23

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化102】

(反強誘電性液晶化合物)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 \*【0048】実施例24 のデータを表15に示す。

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90. 0wt%

【化103】

(反強誘電性液晶化合物)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 のデータを表15に示す。

# 【表15】

			応答速度 (μsec)
実施例20	温度	15℃ 30℃	119 27.8
実施例21	温度	15℃ 30℃	102 25.6
実施例22	温度	15℃ 30℃	106 26.8
実施例23	温度	15℃ 30℃	1 1 2 2 6. 3
実施例 2 4	温度	15℃ 30℃	98.3 24.4

20

【0049】 実施例25

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

(化104]

(反強誘電性被晶化合物)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 のデータを表16に示す。

【0050】 実施例26

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90. 0wt%

【化105】

134 CH, COOCHC, H13-n 10.0

R-(+)-n-

(反強誘電性液晶化合物)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 のデータを表16に示す。

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化106】

(反強誘電性被晶化合物)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 のデータを表16に示す。

※【0052】実施例28

\*【0051】実施例27

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化107】

(反強誘電性液晶化合物)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 のデータを表16に示す。

★【0053】実施例29

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化108】

(反強誘電性液晶化合物)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 のデータを表16に示す。

【表16】

135					130
			応答	速度	メモリーマージン
			(μs	ec)	
実施例20	温度	15℃	119		0. 9
		30℃	27	. 8	1. 5
		40℃	15	. 0	1. 7
実施例 2 5	温度	15℃	9 9	. 7	1. 5
		30℃	24	. 9	2. 8
		40℃	13	. 8	2. 8
実施例 2 6	温度	15℃	105		1. 3
		30℃	25	4	2. 5
		40℃	13.	4	2. 7
実施例27	温度	15℃	9 5	6	1. 4
	1	30℃	25.	2	2. 4
		40℃	13.	7	3
実施例28	温度	15℃	90.	4	1. 4
		30℃	23.	6	2. 7
		40℃	13.	0	2. 9
実施例29	温度	15℃	104		1. 4
		30℃	25.	7	2. 3
		40℃	13.	9	3. 4

【0054】 実施例30

実施例20の反強誘電性液晶組成物

【化109】

(反強誘電性液晶化合物)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物

【0055】実施例31

のデータを表17に示す。

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化110】

(反強誘電性液晶化合物)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 のデータを表17に示す。

【表17】

≺×	

実施例20 温度 30℃ 1.5	
40°C 1. 7	
実施例30 温度 30℃ 3.1	
実施例31 温度 30℃ 3.1	!

10

【0056】実施例32

## 実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化111]

(反強誘電性液晶化合物)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 のデータを表18に示す。 \*【0057】実施例33

実施例20の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化112】

(反強誘電性液晶化合物)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 のデータを表18に示す。

【表18】

	-		メモリーマージン
実施例20	温度	30℃	1. 5
		40℃	1. 7
実施例32	温度	30℃	3. 0
		40℃	2.8
実施例33	温度	30℃	3. 2
		40℃	3. 2

下記に示す光学活性部が異なる液晶化合物を各々下記に 示す割合にて配合して反強誘電性液晶化合物を作成し た。

【化113】

40

140

$$R-(-)-n-C_0H_1$$
,  $-COO-COO-COO-COOCHC_0H_1,-n 10.0$ 

これにより得られた反強誘電性液晶組成物のデ 19に示す。

\*【0059】実施例35

実施例34の反強誘電性液晶組成物

90. 0wt%

(化114]

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物

※【0060】実施例36

のデータを表19に示す。

実施例34の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化115]

(液晶特性改善剤)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 のデータを表19に示す。

【0061】 実施例37

実施例34の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化116】

141

wt%

(液晶特性改善剤)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 \* 【表19】 のデータを表19に示す。 \*

			応答速度 (μsec)	関値電圧 (V)
実施例34	温度	30℃ 40℃	27. 8 15. 0	24. 1 21. 7
実施例35	温度	30℃ 40℃	13.6 8.2	10.8
実施例36	温度	30℃ 40℃	16. 1 9. 6	13. 1 12. 0
実施例37	温度	30℃ 40℃	17. 3 10. 3	14. 2 11. 6

【0062】実施例38

実施例34の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化117】

$$C_s H_{1s} \longrightarrow N \longrightarrow C_{11} H_{2s}$$

wt%

(液晶特性改善剤)

これにより得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表20に示す。

※【0063】実施例39

実施例34の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化118】

 $C_{9}H_{19}$   $C_{1z}H_{zs}$ 

10.0

(液晶特性改善剤)

この両者をプレンドして得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表20に示す。

【0064】 実施例40

実施例48の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化119】

144

w t %

10.0

(液晶特性改善剤)

この両者をブレンドして得られた反強誘電性液晶組成物 \* 【表 2 0 】 のデータを表 2 0 に示す。 \*

			応答速度 (µsec)	関値電圧 (V)
実施例34	温度	30℃ 40℃	27.8 15.0	24. 1 21. 7
実施例38	温度	30℃ 40℃	15.8 9.2	16.7 16.1
実施例39	温度	30℃ 40℃	16.6 9.1	15. 4 13. 3
実施例40	温度	30℃ 40℃	19. 0 10. 1	18.2 16.0

【0065】実施例41

た。

下記に示す光学活性部が異なる液晶化合物を各々下記に 示す割合にて配合して反強誘電性液晶組成物を作成し 【化120]

\*

これにより得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表

\*【0066】実施例42

21に示す。

実施例41の反強誘電性液晶組成物

90.0wt%

【化121】

10.0

(液晶特性改善剤)

この両者をプレンドして得た反強誘電性液晶組成物のデ ータを表21に示す。

【0067】 実施例43

実施例41の反強誘電性液晶組成物

98. 0wt%

【化122】

wt% 2.0

(液晶特性改善剤)

この両者をプレンドして得た反強誘電性液晶組成物のデ ータを表21に示す。

【表21】

			鍋底率 (%)
実施例41	温度	30℃	10.3
		40℃	6. 4
実施例42	温度	30℃	8. 2
		40℃	6. 5
実施例43	温度	30℃	12. 3
		40℃	7. 7

148

\*下記に示す光学活性部が異なる液晶化合物を各々下記に 示す割合にて配合して反強誘電性液晶組成物を作成し た。

【化123】

10

【0068】 実施例44

これにより得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表 ※ 【0069】実施例45 22に示す。 ※40

実施例44の反強誘電性液晶組成物

95. 0wt%

【化124】

(液晶特性改善剤)

この両者をプレンドして得た反強誘電性液晶組成物のデータを表22に示す。

【0070】実施例46

(化125]

(液晶特性改善剤)

この両者をプレンドして得た反強誘電性液晶組成物のデ ータを表22に示す。

\*【0071】実施例47

実施例44の反強誘電性液晶組成物

95. 0wt%

【化126】

10

この両者をプレンドして得た反強誘電性液晶組成物のデ ータを表22に示す。

### 【表22】

			メモリーマージン
実施例44	温度	30℃ 40℃	1. 4 1. 9
実施例45	温度	30℃	2. 6
実施例46	温度	30℃	2. 7
		40℃	3. 1
実施例47	温度	30℃ 40℃	2. 4

【0072】実施例48 (電気光学特性の測定方法) ラビング処理したポリイミド配向膜を透明電極基板上に 有するセル厚 2. 0 μ m の液晶セルに、実施例で得られ た液晶化合物または液晶組成物を等方相において充填 し、液晶薄膜セルを作製した。作製した液晶セルを 0. 1~1.0℃/min. の温度勾配で徐冷して析出させ た。この液晶セルを2枚の偏光板を直交させた、光電子 増倍管付き偏光顕微鏡に電圧 0 Vの状態で暗視野となる ように配置した。液晶が反強誘電相であるときに、セル に±40V、1H2の三角波電圧を印加したときの光の 相対透過率を、印加した電圧に対してグラフ化すると図 15のようになる。図に示すようにプラス電圧を印加し たときと、マイナス電圧を印加したときとでほぼ左右対 称な二つのヒステリシスを有することが特徴である。図 中に示すように、印加するプラス電圧(マイナス電圧)

が10%になる電圧をV1、印加するプラス電圧(マイ ナス電圧)を大きくしていく(小さくしていく)過程で 相対透過率が90%になる電圧をV1、さらに、印加す るプラス電圧(マイナス電圧)を大きくしていく(小さ 20 くしていく)過程で相対透過率が90%になる電圧をV 3と定義することにする。また、ヒステリシスの幅をメ モリーマージンMiとよび次式で定義する。

### 【数1】

$$\mathbf{v}_{\mathbf{M}_{1}} = \frac{\mathbf{v}_{1} - \mathbf{v}_{3}}{\mathbf{v}_{2} - \mathbf{v}_{1}}$$

メモリーマージンの数値が大きい方がディスプレイには 適している。反強誘電相の状態からプラス(あるいはマ イナス)側に電圧を印加していく過程で、強誘電相へ転 移する前に相対透過率が徐々に大きくなる現象がある。 30 実際のディスプレイではV3より大きくV1より小さい直 流パイアス電圧を印加した状態で、パルス電圧を印加し て駆動することになるので反強誘電状態における光洩れ はコントラストを低下させる原因となる。この反強誘電 状態における光洩れを次のように定量的に評価するこし とにした。無電圧の状態からプラス(あるいはマイナ ス)側に電圧を印加していく過程における相対透過率を 印加電圧に対して二階差分して、この時の値が2になる ときの電圧を求めた。そして相対透過率一印加電圧曲線 から相当する電圧における相対透過率を求め、これを鍋 底率として定義した。鍋底率が小さいほど光洩れが少な いことを意味している。セルに図16に示すような±5 0 Vの矩形波を印加したときの光の相対透過率の変化か ら応答時間  $\tau$ 、 $\tau$ r、 $\tau$ dを求めることができる。 $\tau$ は 強誘電相状態(具体的にはマイナス側の矩形波電圧終了 時)から反強誘電相の状態を経由して次の強誘電相状態 (具体的にはプラス側の矩形波電圧印加により相対透過 率が90%に達したとき)になるまでの時間である。τ rは反強誘電相の状態(具体的には矩形波電圧をかけた 時)から強誘電相の状態(具体的には相対透過率が90 を大きくしていく(小さくしていく)過程で相対透過率 50 %に達した時)に転移するまでの時間であり、 τ d は強

誘電相の状態(具体的には矩形波電圧終了時)から反強 誘電相の状態(具体的には相対透過率が10%になった 時)になるまでの時間である。いずれも単位は use c. である。応答時間  $\tau$ 、 $\tau$  r、 $\tau$  d が短いということ は液晶の応答速度が速いことを意味する。

## [0073]

【効果】本発明により反強誘電性液晶組成物の閾値電 圧、応答時間、鍋底率を著しく改善することができる。 とくに、液晶特性改善剤を併用すると、その改善効果が 大きい。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】Aは印加される三角波を、Bは市販のネマチッ ク液晶の、Cは二状態液晶の、Dは三安定状態液晶の、 それぞれの光学応答特性を示す。

【図2】クラーク/ラガウェルにより提案された強誘電 性液晶分子の二つの安定した配向状態を示す。

【図3】Aは、本発明の"反"強誘電性液晶分子の三つ の安定した配向状態を示す。Bは、Aの各(a)、

(b)、(c)に対応した三状態スイッチングと液晶分 子配列の変化を示す。

【図4】 "反" 強誘電性液晶分子が印加電圧に対してダ プルヒステリシスを描いて光透過率が変化することを示 す印加電圧-光透過率特性図である。

【図5】実施例5、6、7および比較例1の温度と閾値

電流との関係を示すグラフである。

【図6】実施例5、6、7および比較例1の温度と応答

速度との関係を示すグラフである。

152

【図7】実施例5、6、7および比較例1の温度と鍋底 率との関係を示すグラフである。

【図8】実施例8、9、10および比較例2の温度とメ モリーマージンとの関係を示すグラフである。

【図9】実施例8、9、10および比較例2の温度と関 値電流との関係を示すグラフである。

10 【図10】実施例8、9、10および比較例2の温度と 応答速度との関係を示すグラフである。

【図11】実施例8、9、10および比較例2の温度と 鍋底率との関係を示すグラフである。

【図12】実施例11、12、13の温度と鍋底率との 関係を示すグラフである。

【図13】実施例11、12、13の温度と応答速度と の関係を示すグラフである。

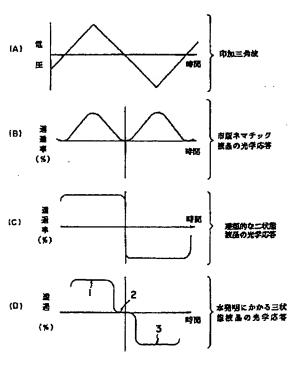
【図14】実施例11、12、13の温度と閾値電流と の関係を示すグラフである。

【図15】三角波印加電圧に対する相対透過率のヒステ リシス曲線のモデルを示す。

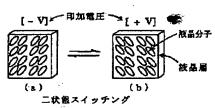
【図16】(A)は印加電圧と時間の関係を示し、

(B) はその印加電圧がかかったときの液晶分子の応答 状態を示すグラフである。

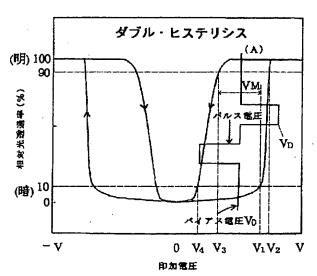
【図1】

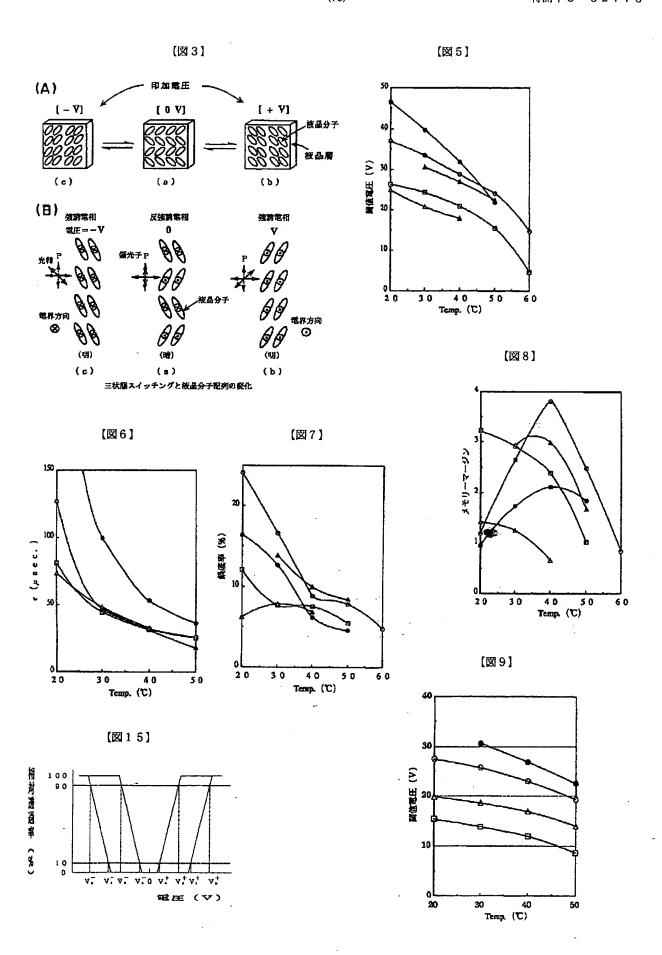


[図2]

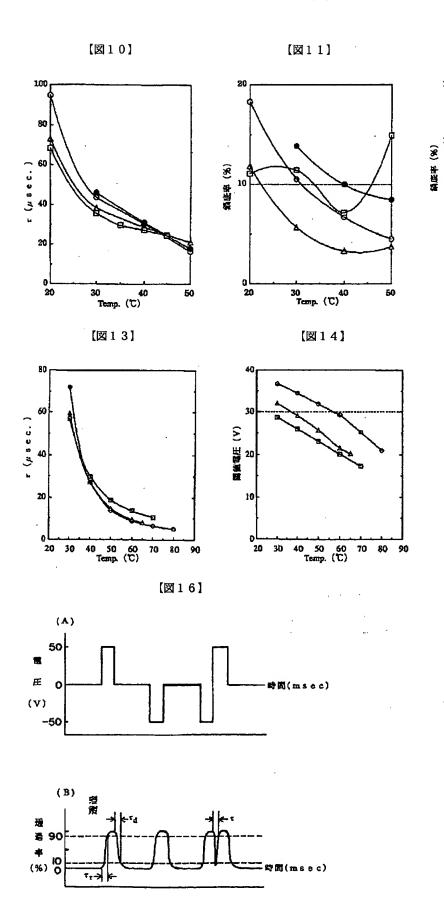


[図4]





[図12]



FΙ

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

技術表示箇所

C 0 9 K 19/42

9279-4H

19/44

19/46

(72)発明者 萩原 隆

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭

和シェル石油株式会社内

(72)発明者 鈴木 義一

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭

和シェル石油株式会社内

(72)発明者 河村 一朗

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭

和シェル石油株式会社内